

**ADHESIVE MATERIAL BASED ON BLOCK COPOLYMERS HAVING A P(A)-P(B)-P(A) STRUCTURE****Publication number:** WO0210309 (A1)**Publication date:** 2002-02-07**Inventor(s):** HUSEMANN MARC [DE]; ZOELLNER STEPHAN [DE] +**Applicant(s):** TESA AG [DE]; HUSEMANN MARC [DE]; ZOELLNER STEPHAN [DE] +**Classification:****- international:** C09J7/02; C08F293/00; C08F297/02; C09J153/00; C09J7/02; C08F293/00; C08F297/00; C09J153/00; (IPC1-7): C09J153/00; C08F293/00**- European:** C08F293/00B; C08F297/02P; C09J153/00; C09J153/00**Application number:** WO2001EP08739 20010727**Priority number(s):** DE20001036802 20000728**Also published as:** US2005090592 (A1)  
 US7307115 (B2)  
 JP2004505166 (T)  
 EP1311649 (A1)  
 DE10036802 (A1)**Cited documents:** EP1008640 (A1)  
 US5763548 (A)  
 US5807937 (A)  
 US5403658 (A)  
 EP0921170 (A1)**Abstract of WO 0210309 (A1)**

The invention relates to an adhesive material based on block copolymers of general type P(A)-P(B)-P(A), wherein each block copolymer consists of a central (co)polymer block P(B) and two terminal (co)polymer blocks P(A). The invention is characterised in that P(A) represents a (co)polymer block from component A, comprising at least one monomer A1, wherein (co)polymer block P(A) has a glass transition temperature of 0 DEG C or below; P(B) represents a (co)polymer block from component B, comprising at least one monomer B1, wherein (co)polymer block P(B) has a glass transition temperature of 20 DEG C or higher; (co)polymer block P(B) is insoluble in the (co)polymer block P(A), (co)polymer blocks P(A) and P(B) are not mixable.

---

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. Februar 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/10309 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09J 153/00**,  
C08F 293/00

(72) Erfinder; und

(75) Erfänger/Anmelder (nur für US): **HUSEMANN, Marc**  
[DE/DE]; Strehlowweg 48, 22605 Hamburg (DE). **ZÖLLNER, Stephan** [DE/DE]; Osterkamp 11, 22043 Hamburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08739

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. Juli 2001 (27.07.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:  
100 36 802.6 28. Juli 2000 (28.07.2000) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **TESA AG** [DE/DE]; Quickbornstr. 24, 20253 Hamburg (DE).



---

(54) **Title:** ADHESIVE MATERIAL BASED ON BLOCK COPOLYMERS HAVING A P(A)-P(B)-P(A) STRUCTURE

(54) **Bezeichnung:** HAFTKLEBEMASSEN AUF BASIS VON BLOCKCOPOLYMEREN DER STRUKTUR P(A)-P(B)-P(A)

**WO 02/10309 A1**

(57) **Abstract:** The invention relates to an adhesive material based on block copolymers of general type P(A)-P(B)-P(A), wherein each block copolymer consists of a central (co)polymer block P(B) and two terminal (co)polymer blocks P(A). The invention is characterised in that P(A) represents a (co)polymer block from component A, comprising at least one monomer A1, wherein (co)polymer block P(A) has a glass transition temperature of 0 °C or below; P(B) represents a (co)polymer block from component B, comprising at least one monomer B1, wherein (co)polymer block P(B) has a glass transition temperature of 20 °C or higher; (co)polymer block P(B) is insoluble in the (co)polymer block P(A), (co)polymer blocks P(A) and P(B) are not mixable.

(57) **Zusammenfassung:** Haftklebemasse auf Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(A)-P(B)-P(A), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren (Co-)Polymerblock P(B) und zwei End(co)polymerblöcken P(A) besteht, dadurch gekennzeichnet, dass P(A) einen (Co-)Polymerblock aus einer Komponente A repräsentiert, welche aus zumindest einem Monomer A1 besteht, wobei der (Co-)Polymerblock P(A) eine Glasübergangstemperatur von 0 °C oder tiefer besitzt, P(B) einen (Co-)Polymerblock aus einer Komponente B repräsentiert, welche aus zumindest einem Monomer B1 besteht, wobei der (Co-)Polymerblock P(B) eine Glasübergangstemperatur von 20 °C oder höher besitzt, der (Co-)Polymerblock P(B) in dem (Co-)Polymerblock P(A) unlöslich ist, die (Co-)Polymerblöcke P(A) und P(B) nicht mischbar sind.

5

**Beschreibung****Haftklebemassen auf Basis von Blockcopolymeren der Struktur P(A)-P(B)-P(A)**

Die Erfindung betrifft Haftklebemassen auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(A)-P(B)-P(A).

Im Bereich der Haftklebemassen besteht aufgrund technologischer Weiterentwicklungen im Beschichtungsverfahren ein fortlaufender Bedarf für Neuentwicklungen. In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebemassen von wachsender Bedeutung, da die Umweltauflagen immer größer werden und die Preise für Lösungsmittel weiter steigen. Daher sollten Lösungsmittel so weit wie möglich aus dem Fertigungsprozeß für Haftklebeänder eliminiert werden. Durch die damit verbundene Einführung der Hotmelt-Technologie werden immer höhere Anforderungen an die Klebemassen gestellt.

Insbesondere Acrylathaftklebemassen werden sehr intensiv auf Verbesserungen hin untersucht. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden Polyacrylate bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind. Neben diesen Vorteilen müssen diese Acrylathaftklebemassen aber auch hohen Anforderungen im Bereich der Scherfestigkeit und der Klebkraft gerecht werden. Dieses Anforderungsprofil wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließend an die Herstellung mit hoher effizienter Vernetzung erreicht. Diese sehr scherfesten und polaren Haftklebemassen besitzen aber den Nachteil, daß sie für den Hotmelt-Extrusionsprozeß nicht gut geeignet sind, da hohe Anwendungstemperaturen erforderlich sind und da außerdem durch Scherung im Extruder das Molekulargewicht des Polymers abgebaut wird. Durch diese Schädigung wird das klebtechnische Niveau deutlich herabgesetzt. Die Klebkraft und die Anfaßklebrigkeit (Tack) sind in der Regel gering, da die Glasübergangstemperatur durch die polaren Anteile in den Klebemassen relativ hoch liegt. Besonders die Scherfestigkeiten der Hotmelt-beschichteten Acrylathaftklebemassen fallen - im Vergleich zur ursprünglichen mit Lösungsmittel beschichteten Haftklebemasse - deutlich ab. Daher werden zur

Zeit unterschiedliche Konzepte zur Verringerung der Fließviskosität und damit der leichten Extrusionsbeschichtung dieser Haftklebemassen untersucht.

Eine Möglichkeit dazu ist die sehr effiziente Vernetzung einer niedrigviskosen und unpolaren Acrylathaftklebemasse erst auf dem Träger, gegebenenfalls durch Einpolymerisation

5 von UV-Photoinitiatoren in die Polyacrylatkette. So wurde z.B. Benzoinacrylat als Comonomer eingesetzt und die Vernetzung auf dem Träger mit UV-Licht durchgeführt [DE 27 43 979 A1]. In der US 5,073,611 wurden dagegen Benzophenon und Acetophenon als copolymerisierbare Monomere verwendet. Weiterhin werden Doppelbindungen enthaltende Polyacrylate sehr effizient strahlenchemisch vernetzt [US 5,741,543].

10 Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymere (SIS) sind dagegen weit verbreitete Elastomere für Hotmelt-verarbeitbare Haftklebemassen. [Herstellverfahren: US 3,468,972; US 3,595,941; Anwendung in Haftklebemassen: US 3,239,478; US 3,935,338]. Die gute Verarbeitbarkeit wird durch ein geringeres Molekulargewicht und durch eine spezielle Morphologie erreicht [EP 0 451 920 B1], die die Scherfestigkeit anhebt. Diese Haftklebemassen sind sehr gut mit UV-Licht bei Anwesenheit von (gegebenenfalls einpolymerisierten) Photoinitiatoren oder durch Elektronenstrahlen vernetzbar, da die Mittelblöcke eine Vielzahl von Doppelbindungen enthalten. Dennoch besitzen diese Elastomere Nachteile, wie z.B. die starke Alterung unter UV-Licht und in einer Sauerstoff/Ozon-haltigen Atmosphäre sowie eine relativ geringe Wärmescherfestigkeit, so daß diese Haftklebemassen

15 für längerfristige Außenverklebungen und Anwendungen im höheren Temperaturbereich nicht geeignet sind.

Eine Verbesserung der Alterungsproblematik, der Hotmeltverarbeitbarkeit, der hohen Kohäsion und der effizienten strahlenschemischen Vernetzung liefert die Kombination aus SIS-Polymeren und Polyacrylaten.

20 Im der US 5,314,962 werden A-B-A-Blockcopolymere als Elastomere für Klebemassen beschrieben, die aber lediglich aufgrund einer A-Domänenbildung zu einer Kohäsions-erhöhung der Haftklebemasse führen und somit – insbesondere bei hohen Temperaturen – nicht sehr scherfest sind.

25 In der EP 0 921 170 A1 werden A-B-A-Blockcopolymere beschrieben, die mit Harzzusätzen modifiziert wurden. Hier wurde nicht vernetzt, so daß auch in diesem Fall die Scherfestigkeit der beschriebenen Haftklebemassen nur sehr gering ist.

30 Aufgabe der Erfindung ist es daher, verbesserte Haftklebemassen auf Polyacrylatbasis zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in verminderter Weise aufzeigen, wobei eine Erhöhung der Kohäsion erzielt werden kann.

und die insbesondere für die Verarbeitung im Heißschmelzverfahren und für die Verwendung als Heißschmelzkleber geeignet sind, ohne daß dabei die für die Verwendung als Haftklebemasse günstigen Eigenschaften verloren gehen.

5

Die Aufgabe wird überraschend und nicht vorhersehbar durch eine Haftklebemasse erfüllt, wie sie im Hauptanspruch beschrieben wird. Die Unteransprüche betreffen verbesserte Weiterbildungen der Haftklebemasse sowie deren Anwendung.

10 Dementsprechend betrifft der Anspruch 1 eine Haftklebemasse auf Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(A)-P(B)-P(A), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren (Co-)Polymerblock P(B) und zwei End(co)polymerblöcken P(A) besteht, dadurch gekennzeichnet, daß

- P(A) einen (Co-)Polymerblock aus einer Komponente A, welche aus zumindest einem Monomer A1 besteht, repräsentiert, wobei der (Co-)Polymerblock P(A) eine Glasübergangstemperatur von 0 °C oder tiefer besitzt,
- P(B) einen (Co-)Polymerblock aus zumindest einer Komponente B repräsentiert, welche aus zumindest einem Monomer B1 besteht, wobei der (Co-)Polymerblock P(B) eine Glasübergangstemperatur von 20 °C oder höher besitzt,
- der (Co-)Polymerblock P(B) in dem (Co-)Polymerblock P(A) unlöslich ist, die Blöcke P(B) und P(A) nicht mischbar sind.

25 In einer ersten vorteilhaften Ausführungsform der erforderlichen Haftklebemasse besteht die Komponente A aus mindestens zwei Monomeren A1 und A2. In einer weiteren hervorragenden Ausführungsform enthält die Komponente A2 zumindest eine funktionelle Gruppe, welche sich in einer radikalischen Polymerisationsreaktion inert verhält, und welche zur Erhöhung der Kohäsion des Blockcopolymers dient; insbesondere durch Bindungen zwischen den einzelnen Blockcopolymeren, wobei die funktionelle Gruppe der Komponente A2 eines Blockcopolymer-Makromoleküls mit zumindest einem weiteren Blockcopolymer-Makromolekül in Wechselwirkung tritt; insbesondere durch eine Vernetzungsreaktion.

30 Die Vernetzung wird dabei vorteilhaft durch energiereiche Strahlung, beispielsweise Elektronenstrahlung oder UV-Licht, ausgelöst. Weiterhin ist die Zufuhr von thermischer Energie geeignet, die Vernetzungsreaktion hervorzurufen, entsprechend der Wahl der

jeweiligen funktionellen Gruppen. Die Auswahl der geeigneten Energiezufuhr für eine jeweilige Vernetzungsreaktion bei einer gegebenen funktionellen Gruppe gehört zum Stand der Technik und ist dem Fachmann bekannt.

Bindungen zwischen den einzelnen Blockcopolymeren im obigen Sinne sind alle Bindungen von rein physikalischen Attraktionskräften bis hin zu Bindungen aufgrund einer chemischen Reaktion (beispielsweise kovalente Bindungen, Ionenbindungen, Van-der-Waals-Bindungen).

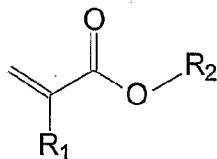
Hierzu gehören neben den oben beschriebenen Vernetzungsreaktionen beispielsweise auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrückenbindungen.

10 Es sei hier erwähnt, daß im Sinne einer Bindungsbildung auch Verknüpfungen, Verschlingungen, Verhakungen oder dergleichen der Makromoleküle oder daran befindlicher Seitenketten dienen können.

15 In einer sehr günstigen Weiterentwicklung der erfinderischen Haftklebemassen besitzt der Block P(A) eine Glasübergangstemperatur zwischen  $-80^{\circ}\text{C}$  und  $0^{\circ}\text{C}$  und/oder der Block P(B) eine Glasübergangstemperatur zwischen  $25^{\circ}\text{C}$  und  $180^{\circ}\text{C}$ .

20 Als Monomere A1 können Acrylmonomere oder Vinylmonomere eingesetzt werden, die die Glasübergangstemperatur – auch in Kombination mit Monomer A2 – auf unterhalb von  $0^{\circ}\text{C}$  herabsetzen.

Es hat sich im erfinderischen Sinne als sehr vorteilhaft erwiesen, als Monomer A1 zumindest eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel



25 einzusetzen, wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  und  $\text{R}_2$  aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen, sehr bevorzugt mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen, gewählt ist.

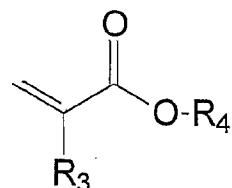
30 Spezifische Beispiele für derartige (modifizierte) Acryl- und Methacrylsäureester sind n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonyl-acrylat und deren verzweigten Isomere, beispielsweise 2-Ethylhexylacrylat.

Weiterhin ist es im erfinderischen Sinne günstig, optional als Monomere A1 Vinylmonomere aus den folgenden Gruppen einzusetzen:

Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen bzw. aliphatischen Cyclen in Heterostellung.

5 Nicht ausschließliche Beispiele für diese Verbindungen sind Vinylacetat, Vinylformamid.

Als Monomer A2 werden vorteilhaft Acrylmonomere oder Vinylmonomere verwendet, die die Glasübergangstemperatur des Blockcopolymers – auch in Kombination mit Monomer A1 – auf unterhalb 0 °C herabsetzen und zumindest eine funktionelle Gruppe zur Vernetzung tragen. In einer vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden 10 als Monomer A2 eine oder mehrere Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel



eingesetzt, wobei  $\text{R}_3 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und der Rest  $-\text{OR}_4$  die funktionelle Gruppe zur 15 Erhöhung der Kohäsion der Haftklebemasse darstellt oder beinhaltet.

Für die funktionelle Gruppe wird in vorteilhafter Weise eine Hydroxy-, eine Carboxy-, eine Epoxy-, eine Säureamid-, eine Isocyanato- oder eine Aminogruppe, eine einen UV-Photoinitiator zur UV-Vernetzung beinhaltende Gruppe oder eine ungesättigte Gruppe gewählt.

20 Besonders bevorzugte Beispiele für die Komponente A2 sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Benzoinacrylat, acryliertes Benzophenon, Acrylamid, Dimethylacrylamid und Glyceridylmethacrylat, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

25 Neben Acrylmonomeren lassen sich auch Vinylverbindungen mit nicht während der Polymerisation reagierenden Doppelbindungen einsetzen. Besonders bevorzugte Beispiele hierfür sind Isopren und Butadien. Für mit Doppelbindungen modifizierte Acrylate eignen sich besonders vorteilhaft Allylacrylat und acrylierte Zimtsäureester. Weitere sehr

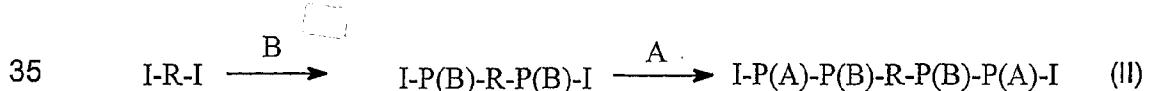
vorteilhafte Methoden zur Einführung ungesättigter Verbindungen sind in der US 5,741,543 beschrieben.

Als Monomer B1 sollte zumindest ein Monomer eingesetzt werden, so daß die entstehenden (Co-)Polymer-Blöcke P(B) in der Lage sind, eine 2-Phasen-Domänenstruktur mit den (Co-)Polymer-Blöcken P(A) auszubilden. Beispiele hierfür sind Vinylaromaten, Methylmethacrylate, Cyclohexylmethacrylate, Isobornylmethacrylate; insbesondere Methylmethacrylat und Styrol.

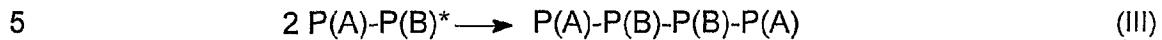
10 In einer bevorzugten Ausführungsform der erfinderischen Blockcopolymere besitzt die Haftklebemasse ein mittleres Molekulargewicht zwischen 25.000 und 750.000 g/mol, insbesondere zwischen 100.000 und 500.000 g/mol. Weiterhin ist es von Vorteil, wenn der Anteil der Polymerblöcke P(B) zwischen 10 und 60 Gewichtsprozent des gesamten Blockcopolymers, mehr bevorzugt zwischen 15 und 40 Gewichtsprozent liegt. Der Gewichtsanteil der Komponente A2 liegt im Verhältnis zur Komponente A1 bevorzugt zwischen 0,1 und 20, insbesondere zwischen 0,5 und 5.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere können alle kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen eingesetzt werden. Weiterhin eignen sich die anionisch verlaufenden Polymerisationsreaktionen, insbesondere für diejenigen erfindungsgemäßen Blockcopolymere, bei denen keine zur Vernetzung befähigte Gruppe vorliegt oder bei denen diese Gruppe inert ist gegenüber Reaktionen, in denen Ionen beteiligt sind oder in denen Ionen während des Reaktionsverlaufes entstehen.

25 Beispiele für vorteilhafte Herstellungsverfahren sind die ATRP (Atom-Transfer Radical Polymerization), die durch Nitroxid oder TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy) bzw. dessen Derivate kontrollierte Polymerisation oder die Polymerisation über den RAFT-Prozess (Rapid Addition-Fragmentation Chain Transfer). Zur Herstellung kann z.B. ein difunktioneller Initiator verwendet werden, der in einem Schritt die 30 Polymerisation der Komponente B initiiert und dann in einem zweiten Schritt die Komponenten A (bzw. A1 und A2) als Endblöcke polymerisiert (II), wobei die Zwischenstufe optional isoliert werden kann. I-R-I stellt in der folgenden Reaktionsgleichung den difunktionellen Initiator mit den funktionellen Gruppen I dar.

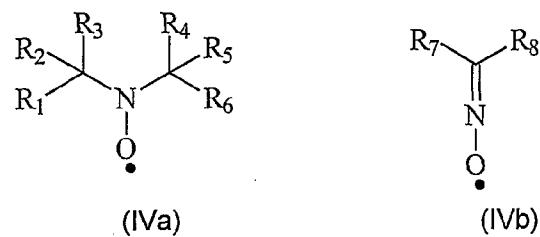


Weiterhin kann das Dreiblockcopolymer durch Radikalrekombination der Makromonomere P(A)-P(B)\* hergestellt werden (III).



Bevorzugt können zur Polymerisation der Blockcopolymere Nitroxid-Regler zur Radikalkontrolle eingesetzt werden. Die Polymerisation kann in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel und/oder in Gegenwart von Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Vorzugsweise wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 6 und 48 h.

Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methylethylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wässrigen Medien bzw. Gemischen aus organischen und wässrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt dem Fachmann bekannte Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorgemische können verwendet werden. Zur Radikalstabilisierung werden Nitroxide des Typs (IVa) oder (IVb) eingesetzt:



30 wobei,  
 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> identische oder unterschiedliche Verbindungen oder Atome repräsentieren:

- ein oder mehrere Halogenide, wie z.B. Chlor, Brom oder Iod
- die Gruppe der linearen, verzweigten cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe repräsentieren

- aus der Gruppe der Ester  $-COOR_9$  oder Alkoxide  $-OR_{10}$  oder Phosphonate  $-PO(OR_{11})_2$ , wobei  $R_9$ ,  $R_{10}$  oder  $R_{11}$  repräsentativ für Gruppen der linearen, verzweigten cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe stehen.

5 Die Verbindungen (IVa) oder (IVb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein und somit zum Aufbau der Blockcopolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation Verbindungen des Typs:

10

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (allgemein bekannt und käuflich erhältlich als PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-ROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (allgemein bekannt und käuflich erhältlich als TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6,-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid

15

20

- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid

25

- T-Butyl-t-amyl Nitroxid

Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode wird die Atom Transfer Radical Polymerization ATRP eingesetzt, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Cu, Ag oder Au-Komplexe [EP 0 824 111; EP 0 826 698; EP 0 824 110; EP 0 841 346; EP 0 850 957] eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Patenten US 5,945,491, US 5,854,364 und US 5,789,487 beschrieben.

Als weitere bevorzugte Variante wird der RAFT Prozeß (reversible addition-fragmentation chain transfer) durchgeführt. Der Prozeß ist in den Patenten WO 98/01478 und WO 99/31144 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung von Blockcopolymeren eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate [Macromolecules 2000, 33, 243-245], die in einem 5 ersten Schritt Monomere des mittleren Blocks statistisch copolymerisieren, daraufhin isoliert werden können oder direkt zur anschließenden Einpolymerisation von Monomeren der Endblöcke genutzt werden.

Zur Herstellung einer Haftklebemasse werden die bisher beschriebenen Blockcopolymeren in Lösung oder aus der Schmelze weiterverarbeitet. Als Lösungsmittel eignen sich 10 ein oder mehrere organische Lösungsmittel. Zur Herstellung eines Haftklebebandes muss das Blockcopolymer mit Harzen modifiziert werden. Als Harze sind beispielsweise Terpen-, Terpenphenolharze, C<sub>5</sub>- und C<sub>9</sub>-Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze allein und auch in Kombination miteinander einsetzbar. Prinzipiell 15 lassen sich aber alle in dem entsprechenden Polyacrylat löslichen Harze verwenden, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze.

Der Gewichtsanteil der Harze am Blockcopolymer kann zwischen 0 und 50 %, mehr 20 bevorzugt zwischen 20 und 40 % betragen.

Weiterhin können Weichmacher, verschiedene Füllstoffe (beispielsweise Ruß, TiO<sub>2</sub>, Voll- oder Hohlkugeln aus Glas oder anderen Materialien, Keimbildner), Blähmittel, Compoundsierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel zugesetzt werden.

25 In einer vorteilhaften Weiterentwicklung werden in P(A) lösliche/verträgliche Vernetzer-Substanzen hinzugegeben. Als Vernetzer eignen sich z.B. multifunktionelle Acrylate, multifunktionelle Hydroxide, multifunktionelle Epoxide, multifunktionelle Amine oder multifunktionelle Isocyanate. Diese Aufzählung besitzt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit.

30 In einer vorteilhaften Weiterentwicklung werden den Blockcopolymeren, insbesondere denjenigen mit zur Vernetzung befähigten Gruppen und hierbei insbesondere solchen mit durch Initiierung durch UV-Licht zur Vernetzung befähigten Gruppen, UV-Photoinitiatoren zugesetzt. Geeignete und vorteilhafte Photoinitiatoren sind beispielsweise Benzoinether, wie z.B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie 35 z.B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651 von Fa. Ciba Geigy), 2,2-

Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte alpha-Ketole, wie z.B. 2-Methoxy-2-hydroxy propiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z.B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z.B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(o-ethoxycarbonyl)oxim.

5

Eine Weiterentwicklung, die das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig für die Herstellung von beispielsweise Klebebändern macht, zeichnet sich dadurch aus, dass die Haftklebemasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird, daß sie insbesondere auf einen Träger aufgetragen wird.

10

Als Trägermaterial, beispielsweise für Klebebänder, lassen sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) verwenden. Diese Aufzählung soll nicht abschließend sein.

15

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Schmelzhaftklebemassen erfolgt durch kurzzeitige UV-Bestrahlung im Bereich von 200 – 400 nm mit handelsüblichen Quecksilber-Hochdruck oder Mitteldrucklampen mit einer Leistung von z.B. 80 bis 200 W/cm oder ionisierende Strahlung, wie z.B. Elektronenstrahlen. Für die UV-Vernetzung kann es angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit anzupassen oder die Bahn bei Langsamfahrt teilweise abzuschalten, um ihre thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungszeit richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahler. Eine Vernetzung kann auch durch thermische Energie, insbesondere bei einer Temperatur von 70 – 140 °C, ausgelöst oder gefördert werden.

25

Für die Prüfung werden je nach Probe PET-Folien bzw. silikonisierte Trennpapiere mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> beschichtet.

30

Die Erfindung betrifft weiterhin die Haftklebemasse, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beziehungsweise einer seiner Weiterentwicklungen erhalten wurde.

Weiterhin ist Inhalt der Erfindung die Verwendung der so erhaltenen Haftklebemasse für ein Klebeband, wobei die Acrylathaftklebemasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einem Träger vorliegt.

35

Die Erfindung soll im folgenden durch einige Beispiele näher erläutert werden, ohne sich hierdurch unnötig beschränken zu wollen.

In Abhängigkeit von den gewünschten klebtechnischen Eigenschaften der Acrylathot-

melts wird eine Auswahl an Acryl- und Vinylmonomeren getroffen. Mengenangaben,

5 Anteile und Prozentanteile sind auf die Gesamtmenge der Monomeren bezogen.

## Beispiele

### 10 Testmethoden

Folgende Testmethoden wurden angewendet, um die klebtechnischen Eigenschaften der hergestellten Haftklebemassen zu evaluieren.

### 15 Scherfestigkeit (Test A1, A2)

Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahl-

oberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm × 13 mm (Länge × Breite).

Anschließend wurde wie folgt vorgegangen:

Test A1: Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und

20 die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Test A2: Bei 70 °C wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Die gemessenen Scherstandzeiten sind jeweils in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

25

### 180° Klebkrafttest (Test B)

Ein 20 mm breiter Streifen einer auf Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylathaft-

klebemasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend

30 sofort mit 300 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

### 35 Bestimmung des Gelanteils (Test C)

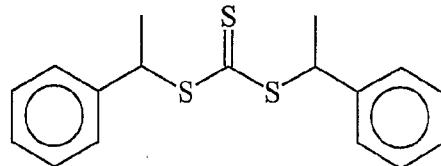
Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben werden in ein Vliestütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Proben gewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wird der Gelwert als prozentuale Angabe des Gewichtsanteil des Polymers, der nicht in Toluol löslich ist, bestimmt.

5

### Herstellung der Proben

Die verwendeten Acrylate, Methacrylate und Styrol sind kommerziell erhältlich und wurden vor dem Einsatz destillativ gereinigt. Als Regler wurde folgendes Trithiocarbonat (V) gemäß Macromolecules 2000, 33, 243-245 und Synth. Commun. 1988, 18, 1531-1536 hergestellt.

15



(V)

20

### Durchführung der Polymerisationen

Die Durchführung der Polymerisation erfolgte im allgemeinen in zwei Stufen. Im ersten Schritt wurden die Polyacrylatblöcke hergestellt, im zweiten Schritt die Polystyrol- bzw.

25 Polymethylmethacrylatblöcke.

### Beispiel 1:

In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 800 g n-Butylacrylat, 400 ml Toluol, 0,156 g des

30 Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60 °C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösungsmittel und die verbliebenen Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90 °C wurde zur Isolierung 35 auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 L Metha-

nol (auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 412000 \text{ g/mol}$ ,  $M_{w/n} = 1.67$ ).

100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 30 Gewichtsanteile

5 Foral 85<sup>TM</sup> (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945<sup>TM</sup> (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m<sup>2</sup> auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei  $120^{\circ}\text{C}$  für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, B und C durchgeführt.

10

Beispiel 2:

In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 800 g 2-Ethylhexylacrylat, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde

15 auf  $60^{\circ}\text{C}$  hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei  $90^{\circ}\text{C}$  wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 L Methanol (auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde

20 über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 401000 \text{ g/mol}$ ,  $M_{w/n} = 1.70$ ).

100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile Foral 85<sup>TM</sup> (Fa. Hercules) und 3 Gewichtsanteile Catenex 945<sup>TM</sup> (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde vom Lösemittel befreit und dann aus der Schmelze

25 durch eine Schlitzdüse mit 50 g/m<sup>2</sup> auf ein silikonisiertes Trennpapier beschichtet und anschließend mit 60 kGy Elektronenstrahl-Dosis (ES-Dosis) bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV bestrahlt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, B und C durchgeführt.

30 Beispiel 3:

In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 650 g 2-Ethylhexylacrylat, 150 g N-tert.-Butylacrylamid, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf  $60^{\circ}\text{C}$  hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen Monomere destillativ

35

abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90 °C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 L Methanol (auf -78 °C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via

5 GPC analysiert ( $M_n = 384000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.73$ ).

100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde vom Lösemittel befreit und dann aus der Schmelze durch eine Schlitzdüse mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier beschichtet und 10 anschließend mit 60 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV bestrahlt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, B und C durchgeführt.

Beispiel 4:

15 In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 400 g 2-Ethylhexylacrylat, 400 g n-Butylacrylat, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60 °C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymer in 6,0 L Methanol (auf -78 20 °C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Nach Abtrennung durch eine gekühlte Fritte und Trocknung im Vakuum wurden 400 g des Polymers wiederum in ein 2000 ml Schlenkgefäß gegeben, 500 ml Toluol, 0,25 g 1,1'-azobis(1-cyclohexancarbonitril) (Vazo 88™, Fa. DuPont), 150 g Methylmethacrylat hinzugegeben, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation bei 80 °C mit einer Reaktionsdauer von 8 h unter 25 Rühren durchgeführt. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 700 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 L Methanol (auf -78 °C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 445000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.61$ ).

30 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde vom Lösemittel befreit und dann aus der Schmelze durch eine Schlitzdüse mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier beschichtet und anschließend mit 60 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV bestrahlt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, 35 A2, B und C durchgeführt.

Beispiel 5:

In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 760 g n-Butylacrylat, 40 g Acrylsäure, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt,

5 das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60 °C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90 °C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und  
10 dann in 8,0 L Methanol (auf -78 °C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 430000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.76$ ).

100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules), 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) und 0,6  
15 Gewichtsanteile Aluminiumacetylacetonat hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120 °C für 20 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, und B durchgeführt.

20 Beispiel 6:

In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 780 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Hydroxyethylacrylat, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60 °C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90 °C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 L Methanol (auf -78 °C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 405000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.71$ ).

100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules), 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) und 0,6 Gewichtsanteile Desmodur N75™ (Fa. Bayer) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und

anschließend bei 120 °C für 20 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, und B durchgeführt.

Beispiel 7:

- 5 In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 796 g 2-Ethylhexylacrylat, 4 g acryliertes Benzophenon Ebecryl 36™ (Fa. UCB), 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60 °C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen 10 Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90 °C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 L Methanol (auf –78 °C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 422000$  g/mol,  $M_{w/h} = 1.65$ ).
- 15 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile RX-207™ (Fa. Cray Valley) und 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120 °C für 15 Minuten getrocknet. Zur Härtung wurden diese Proben mit 20 m/min mit einem Quecksilber-Mitteldruckstrahler 20 (120 W/cm) mit 4 Durchgängen durch die Lampe bestrahlt. Als Referenz wurde ebenfalls das unbestrahlte Haftklebeband ausgeprüft (Beispiel 7'). Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, B und C durchgeführt.

Beispiel 8:

- 25 In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 770 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g N-tert.-Butylacrylamid, 4 g Benzoinacrylat, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60 °C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen 30 Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90 °C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 L Methanol (auf –78 °C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 397000$  g/mol,  $M_{w/h} = 1.73$ ).

100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile RX-207™ (Fa. Cray Valley) und 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120 °C für 15 Minuten getrocknet. Zur

5 Härtung wurden diese Proben mit 20 m/min mit einem Quecksilber-Mitteldruckstrahler (120 W/cm) mit 4 Durchgängen durch die Lampe bestrahlt. Als Referenz wurde ebenfalls das unbestrahlte Haftklebeband ausgeprüft (Beispiel 8'). Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, B und C durchgeführt.

10 Beispiel 9:

In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 750 g 2-Ethylhexylacrylat, 40 g Methylacrylat, 10 g acrylierter Zimtsäureester, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60 °C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 160 g Styrol hinzugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90 °C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 L Methanol (auf -78 °C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 402000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.78$ ).

100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile RX-207™ (Fa. Cray Valley) und 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aufkonzentriert und dann aus der Schmelze durch eine Schlitzdüse auf ein silikonisiertes Trennpapier beschichtet. Zur Härtung wurde die 15 Klebebandprobe mit 20 kGy ES-Dosis bei 230 kV Beschleunigungsspannung bestrahlt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, B und C durchgeführt.

20 Beispiel 10:

30 In einem 2000 ml Schlenkgefäß wurden 750 g 2-Ethylhexylacrylat, 40 g Methylacrylat, 10 g acrylierter Zimtsäureester, 400 ml Toluol, 0,156 g des Trithiocarbonates (V) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 60 °C hochgeheizt und unter Rühren 8 h polymerisiert. Dann wurden im Vakuum Lösemittel und die verbliebenen Monomere destillativ abgetrennt und 250 ml Toluol sowie 240 g Styrol hinzugegeben. Nach 35

weiteren 24 h Reaktionszeit bei 90 °C wurde zur Isolierung auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 L Methanol (auf –78 °C abgekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ( $M_n = 455000$  g/mol,  $M_{w/n} = 1.89$ ).

5 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 20 Gewichtsanteile RX-207™ (Fa. Cray Valley) und 3 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundingierte Masse wurde aufkonzentriert und dann aus der Schmelze durch eine Schlitzdüse auf ein silikonisiertes Trennpapier beschichtet. Zur Härtung wurde die Klebebandprobe mit 20 kGy ES-Dosis bei 230 kV Beschleunigungsspannung bestrahlt.

10 Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A1, A2, B und C durchgeführt.

### Resultate

15 In der folgenden Tabelle sind die klebtechnischen Eigenschaften der Beispiele 1 bis 4 aufgelistet.

Tabelle 1				
Beispiel	SSZ RT Test A1	SSZ 70 °C Test A2	KK-Stahl [N/cm] Test B	Gelwert [%] Test C
1	390	2	13.5	0
2	+10000	1020	5.1	34
3	+10000	4635	4.6	40
4	+10000	2270	5.0	32

Masseauftrag: 50g/m<sup>2</sup>.

SSZ: Scherstandzeiten [min]

20 RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

Beispiel 1 zeigt, daß sich mit der Anwendung des erfindungsgemäßen Blockcopolymers sehr klebstarke Haftklebemassen herstellen lassen. Durch die Elektronenstrahl-Vernetzung läßt sich die Scherfestigkeit – insbesondere in der Wärme – deutlich erhöhen. Beispiel 3 belegt, daß die Wärmescherfestigkeit durch die Anhebung der Glasübergangstemperatur durch N-tert.-Butylacrylamid in den Endblöcken weiter gesteigert werden kann. Auch mit einem PMMA-Mittelblock wird eine gute Kohäsion erreicht (Beispiel 4).

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der klebtechnischen Auswertungen der Beispiele 5 bis 10 dargestellt.

Tabelle 2				
Beispiel	SSZ RT Test A1	SSZ 70 °C Test A2	KK-Stahl [N/cm] Test B	Gelwert [%] Test C
5	+10000	2350	5.8	--
6	+10000	1755	5.7	--
7	+10000	1090	6.4	49
7'	765	15	12.7	0
8	+10000	4550	6.0	54
8'	465	5	12.2	0
9	+10000	1105	5.7	52
10	+10000	3005	5.4.	55

5

Masseauftrag: 50g/m<sup>2</sup>.

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

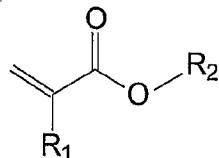
10 Die Beispiele 5 und 6 belegen, daß sowohl Acrylsäure als auch Hydroxyethylacrylat geeignet sind, funktionelle Gruppen in das Blockcopolymer einzufügen, die zur thermischen Vernetzung mit Metallchelaten bzw. multifunktionellen Isocyanaten genutzt werden können und somit hochscherfeste Haftklebemassen ermöglichen: Beispiele 7 und 8 zeigen, daß weiterhin Photoinitiatoren copolymerisierbar sind und nach der UV-Bestrahlung 15 zur Gelbildung führen. Der Vergleich mit den unbestrahlten Mustern (Beispiele 7' und 8') liefert für die bestrahlten Muster sowohl in der Scherfestigkeit bei Raumtemperatur als auch in der Wärmescherfestigkeit deutlich höhere Werte, was wiederum mit einer deutlichen Kohäsionserhöhung korreliert.

Die Beispiele 9 und 10 belegen, daß durch die Inkorporation von Doppelbindungen die 20 Elektronenstrahl-Vernetzbarkeit erleichtert wird und somit Acrylatblockcopolymer effizient vernetzt werden können.

**Patentansprüche**

1. Haftklebemasse auf Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(A)-P(B)-P(A), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren (Co-)Polymerblock P(B) und zwei End(co)polymerblöcken P(A) besteht, dadurch gekennzeichnet, daß
  - P(A) einen (Co-)Polymerblock aus einer Komponente A repräsentiert, welche aus zumindest einem Monomer A1 besteht, wobei der (Co-)Polymerblock P(A) eine Glasübergangstemperatur von 0 °C oder tiefer besitzt,
  - P(B) einen (Co-)Polymerblock aus einer Komponente B repräsentiert, welche aus zumindest einem Monomer B1 besteht, wobei der (Co-)Polymerblock P(B) eine Glasübergangstemperatur von 20 °C oder höher besitzt,
  - der (Co-)Polymerblock P(B) in dem (Co-)Polymerblock P(A) unlöslich ist, die (Co-)Polymerblöcke P(A) und P(B) nicht mischbar sind.
- 15 2. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A aus mindestens zwei Monomeren A1 und A2 besteht.
- 20 3. Haftklebemasse noch zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer A2 zumindest eine funktionelle Gruppe aufweist, welche sich in einer radikalischen Polymerisationsreaktion inert verhält, und welche zur Erhöhung der Kohäsion des Blockcopolymers dient; insbesondere durch Bindungen zwischen den einzelnen Blockcopolymeren, wobei die funktionelle Gruppe zumindest eines einpolymerisierten Monomers A2 eines Blockcopolymer-Makromoleküls mit zumindest einem weiteren Blockcopolymer-Makromolekül in Wechselwirkung tritt; insbesondere durch eine Vernetzungsreaktion.
- 25 4. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der (Co-)Polymerblock P(A) eine Glasübergangstemperatur zwischen – 80 °C und 0 °C und/oder der (Co-)Polymerblock P(B) eine Glasübergangstemperatur zwischen 25 °C und 180 °C besitzt.

5. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die Komponente A zumindest ein Monomer A1 entsprechend der folgenden allgemeinen Formel

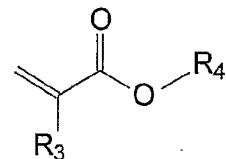


5

eingesetzt wird, wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  und  $\text{R}_2$  aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen gewählt wird.

10

6. Haftklebemasse nach zumindest einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß für die Komponente A zumindest ein Monomer A2 entsprechend der folgenden allgemeinen Formel



15

eingesetzt wird, wobei  $\text{R}_3 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  und  $-\text{OR}_4$  die funktionelle Gruppe zur Erhöhung der Kohäsion darstellt oder beinhaltet.

20

7. Haftklebemasse nach zumindest einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionelle Gruppe zur Erhöhung der Kohäsion eine Hydroxy-, eine Carboxy-, eine Epoxy-, eine Säureamid-, eine Isocyanato- oder eine Aminogruppe, eine einen Photoinitiator zur UV-Vernetzung beinhaltende Gruppe oder eine ungesättigte Gruppe ist.

25

8. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß

für die Komponente B zumindest ein Monomer B1 eingesetzt wird, so daß die entstehenden (Co-)Polymerblöcke P(B) in der Lage sind, eine Zwei-Phasen-Domänenstruktur mit den (Co-)Polymerblöcken P(A) auszubilden.

- 5 9. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch ein mittleres Molekulargewicht zwischen 25.000 und 750.000 g/mol, insbesondere zwischen 100.000 und 500.000 g/mol.
- 10 10. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der (Co-)Polymerblöcke P(B) zwischen 10 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-% des gesamten Blockcopolymers liegt.
- 15 11. Haftklebemasse nach zumindest einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil des Monomers A2 im Verhältnis zum Monomer A1 zwischen 0,1 und 20, insbesondere zwischen 0,5 und 10 liegt.
- 20 12. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, Harze, und/oder daß Additive, insbesondere Vernetzer, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder 25 Füllmittel, zugesetzt sind.
- 30 13. Verwendung einer Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche für ein ein- oder doppelseitig mit der Haftklebemasse ausgerüstetes Klebeband, insbesondere für ein Klebeband für Verklebungen auf unpolaren Oberflächen, wobei die Haftklebemasse – bevorzugt aus der Schmelze – als ein- oder doppelseitiger Film auf einen Träger aufgetragen ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 01/08739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09J153/00 C08F293/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09J C08F C08L C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>o</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 008 640 A (NITTO DENKO CORP) 14 June 2000 (2000-06-14) * Seite 4, Zeile 21-23 ; Seite 5, Zeile 5-7 ; Zusammenfassung ; Seite 3, Zeile 14 - Seite 4, Zeile 11 * page 5, line 26 -page 11, line 3 —	1-13
X	US 5 763 548 A (MATYJASZEWSKI KRZYSZTOF ET AL) 9 June 1998 (1998-06-09) * Zusammenfassung ; Spalte 14, Zeile 3-7 ; Spalte 6, Zeile 27-30 ; Spalte 14, Zeile 45-56 ; Beispiel 2 ; Spalte 8, Zeile 41-44 * column 5, line 50-61 —	1-6,9-13 —/—

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## o Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

24 October 2001

Date of mailing of the international search report

05/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte 1st Application No  
PCT/EP 01/08739

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 807 937 A (MATYJASZEWSKI KRZYSZTOF ET AL) 15 September 1998 (1998-09-15) * Spalte 59, Zeile 30-50 ; Beispiel 34 ; Spalte 6, Zeile 45-47 ; Spalte 16, Zeile 46 - Spalte 17, Zeile 3 * column 24, line 56-59 ---	1-6,9-13
A	US 5 403 658 A (SOUTHWICK JEFFREY G ET AL) 4 April 1995 (1995-04-04) abstract; claims 1-8 ---	1-13
A	EP 0 921 170 A (ATOCHIM ELF SA) 9 June 1999 (1999-06-09) cited in the application page 4, line 30 -page 5, line 14; claims 1-40 ---	1-13
A	GB 2 267 284 A (SHELL INT RESEARCH) 1 December 1993 (1993-12-01) * Seite 10, Zeile 7-9 ; Seite 10, Zeile 13-33 ; Seite 5, Zeile 26 - Seite 6, Zeile 23 * page 4, line 9-22; claims 1-5 ---	1-13
A	EP 0 660 187 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 28 June 1995 (1995-06-28) abstract; claims 1-17 ---	1-13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte

nal Application No

PCT/EP 01/08739

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1008640	A	14-06-2000	JP EP	2001115124 A 1008640 A1		24-04-2001 14-06-2000
US 5763548	A	09-06-1998	AU AU BR CA CN EP JP JP WO	720512 B2 5306996 A 9604887 A 2216853 A1 1183107 A 0817806 A1 3040172 B2 10509475 T 9630421 A1		01-06-2000 16-10-1996 30-11-1999 03-10-1996 27-05-1998 14-01-1998 08-05-2000 14-09-1998 03-10-1996
US 5807937	A	15-09-1998	AU AU BR CA EP JP WO	721630 B2 1073997 A 9611512 A 2237055 A1 0861272 A1 2000500516 T 9718247 A1		13-07-2000 05-06-1997 29-06-1999 22-05-1997 02-09-1998 18-01-2000 22-05-1997
US 5403658	A	04-04-1995		NONE		
EP 0921170	A	09-06-1999	FR EP	2771747 A1 0921170 A1		04-06-1999 09-06-1999
GB 2267284	A	01-12-1993	US	5292795 A		08-03-1994
EP 0660187	A	28-06-1995	JP JP DE DE EP US	3203995 B2 7230169 A 69401906 D1 69401906 T2 0660187 A1 5556734 A		04-09-2001 29-08-1995 10-04-1997 03-07-1997 28-06-1995 17-09-1996

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08739

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09J153/00 C08F293/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09J C08F C08L C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 008 640 A (NITTO DENKO CORP) 14. Juni 2000 (2000-06-14) * Seite 4, Zeile 21-23 ; Seite 5, Zeile 5-7 ; Zusammenfassung ; Seite 3, Zeile 14 - Seite 4, Zeile 11 * Seite 5, Zeile 26 -Seite 11, Zeile 3	1-13
X	US 5 763 548 A (MATYJASZEWSKI KRZYSZTOF ET AL) 9. Juni 1998 (1998-06-09) * Zusammenfassung ; Spalte 14, Zeile 3-7 ; Spalte 6, Zeile 27-30 ; Spalte 14, Zeile 45-56 ; Beispiel 2 ; Spalte 8, Zeile 41-44 * Spalte 5, Zeile 50-61	1-6,9-13

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&amp;' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Oktober 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammond, A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08739

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 807 937 A (MATYJASZEWSKI KRZYSZTOF ET AL) 15. September 1998 (1998-09-15) * Spalte 59, Zeile 30-50 ; Beispiel 34 ; Spalte 6, Zeile 45-47 ; Spalte 16, Zeile 46 - Spalte 17, Zeile 3 * Spalte 24, Zeile 56-59 ----	1-6,9-13
A	US 5 403 658 A (SOUTHWICK JEFFREY G ET AL) 4. April 1995 (1995-04-04) Zusammenfassung; Ansprüche 1-8 ----	1-13
A	EP 0 921 170 A (ATOCHIM ELF SA) 9. Juni 1999 (1999-06-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 30 -Seite 5, Zeile 14; Ansprüche 1-40 ----	1-13
A	GB 2 267 284 A (SHELL INT RESEARCH) 1. Dezember 1993 (1993-12-01) * Seite 10, Zeile 7-9 ; Seite 10, Zeile 13-33 ; Seite 5, Zeile 26 - Seite 6, Zeile 23 * Seite 4, Zeile 9-22; Ansprüche 1-5 ----	1-13
A	EP 0 660 187 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 28. Juni 1995 (1995-06-28) Zusammenfassung; Ansprüche 1-17 ----	1-13

アクリル系ポリマープロツクB1, B2, B3などで構成されていてもよい。

【0020】本発明では、通常は、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを交互にリビングラジカル重合させるのが望ましい。しかし、上記したスチレン系ポリマープロツクA同志(A1, A2, A3など)の各モノマー組成やアクリル系ポリマープロツクB同志(B1, B2, B3など)の各モノマー組成が異なつていて、その差異が特性上明確なときは、場合により、リビングラジカル重合のモノマー順を変更して、たとえば、A1-A2-B型、B1-B2-A型、A1-A2-B-A3型、B1-B2-A-B3型、A1-B-A2-A3型、B1-A-B2-B3型、A1-B1-A2-A3-B2型など、スチレン系ポリマープロツクAとアクリル系ポリマープロツクBとが必ずしも交互に結合していない、3プロツクないしそれ以上のプロツク共重合体を生成することもできる。

【0021】上記のリビングラジカル重合において、重合開始剤としては、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーからなる重合性モノマー全体(後述する分子内に水酸基を有する单量体や分子内にエポキシ基を有する单量体を使用するときは、これらの单量体を含めた重合性モノマー全体)に対し、通常0.01~1.0モル%、好ましくは0.1~5モル%(より好ましくは0.1~2モル%)の割合で用いられる。また、遷移金属の使用量は、ハロゲン化物などの形態として、上記の重合開始剤1モルに対して、通常0.01~3モル、好ましくは0.1~1モルの割合で用いられる。さらに、その配位子は、上記の遷移金属(ハロゲン化物などの形態)1モルに対して、通常1~5モル、好ましくは2~3モルの割合で用いられる。重合開始剤と活性化剤とをこのような使用割合にすると、リビングラジカル重合の反応性、生成ポリマーの分子量などに好結果が得られる。

【0022】このようなリビングラジカル重合は、無溶剤でも進行させることができると、酢酸ブチル、トルエン、キシレンなどの溶剤の存在下で進行させてもよい。溶剤を用いる場合、重合速度の低下を防ぐため、重合終了後の溶剤濃度が50重量%以下となる少量の使用量とするのがよい。無溶剤または少量の溶剤量でも、重合熱の制御などに関する安全性の問題はとくになく、むしろ溶剤削減によって経済性や環境対策などの面で好結果が得られる。また、重合条件としては、重合速度や触媒の失活の点より、70~130°Cの重合温度で、最終的な分子量や重合温度にも依存するが、約1~100時間の重合時間とすればよい。

【0023】このようにして生成されるプロツク共重合体は、A-B型のプロツク共重合体ではスチレン系ポリマープロツクAが起点となりこれに式(1) ; -[CH<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)COOR<sup>2</sup>]- (式中、R<sup>1</sup>は水素またはメチル基、R<sup>2</sup>は炭素数2~14のアルキル基であ

る)で表される構造単位を有するアクリル系ポリマープロツクBが結合した構造をとり、またB-A型のプロツク共重合体では上記同様のアクリル系ポリマープロツクBが起点となりこれにスチレン系ポリマープロツクAが結合した構造をとる。A-B-A型のプロツク共重合体ではスチレン系ポリマープロツクAが起点となりこれに上記同様のアクリル系ポリマープロツクBとスチレン系ポリマープロツクAとが順次結合した構造をとる、さらにB-A-B型のプロツク共重合体では上記同様のアクリル系ポリマープロツクBが起点となりこれにスチレン系ポリマープロツクAとアクリル系ポリマープロツクBとが順次結合した構造をとる。このような少なくとも2プロツクが結合したプロツク共重合体は、汎用されるスチレン-イソプレン-スチレン系プロツク共重合体にみられるようなミクロドメイン構造を示し、これが粘着剤として応用したときの粘着力と凝集力とのバランス特性に好結果を与えるものと推測される。

【0024】このような少なくとも2プロツクが結合したプロツク共重合体において、スチレン系ポリマープロツクAの割合は、A-B型やB-A型のプロツク共重合体では、共重合体全体の50重量%を超えない範囲、好ましくは40重量%を超えない範囲、より好ましくは5~20重量%の範囲内であるのがよく、またA-B-A型やB-A-B型などの少なくとも3プロツクが結合したプロツク共重合体では、共重合体全体の60重量%を超えない範囲、好ましくは5~40重量%の範囲内であるのがよい。スチレン系ポリマープロツクAの割合があまりに多すぎると、粘着剤に要求される粘弾特性に欠け、粘着剤用として固すぎるポリマーとなり、好ましくない。また、スチレン系ポリマープロツクAの割合があまりに少なすぎても、粘着剤に必要な凝集力に劣り、やはり好ましくない。

【0025】なお、本発明では、重合性モノマーとして、スチレン系モノマーおよびアクリル系モノマーのほかに、必要により、分子内にエポキシ基ないし水酸基を有する单量体が用いられることがある。この場合、これらの单量体の添加時期により、これらの单量体に由来する構造単位がスチレン系ポリマープロツクAかアクリル系ポリマープロツクBかのどちらかに含まれてくる。よって、プロツク共重合体全体とは、スチレン系ポリマープロツクAとアクリル系ポリマープロツクBとの合計を意味するが、各プロツクA, Bには上記の分子内に水酸基ないしエポキシ基を有する单量体に由来する構造単位も含まれるものである。

【0026】本発明において、このような少なくとも2プロツクが結合したプロツク共重合体は、粘着特性や塗布性の点より、数平均分子量が通常5,000~50,000の範囲、好ましくは10,000~200,000の範囲にあるのがよい。上記の数平均分子量とは、GPC(ゲルパーキエーションクロマトグラフィ



US007307115B2

(12) **United States Patent**  
**Husemann et al.**

(10) **Patent No.:** **US 7,307,115 B2**  
(b5) **Date of Patent:** **Dec. 11, 2007**

(54)	<b>ADHESIVE MATERIAL BASED ON BLOCK COPOLYMERS HAVING A P(A)-P(B)-P(A) STRUCTURE</b>	4,861,635 A	8/1989	Carpenter et al. ....	428/40
		5,073,611 A	12/1991	Rehmer et al. ....	526/208
		5,274,036 A	12/1993	Korpman et al. ....	525/92
		5,314,962 A	5/1994	Otsu et al. ....	525/280
		5,403,658 A	4/1995	Southwick et al. ....	428/355
		5,741,543 A	4/1998	Winslow et al. ....	427/208.4
		5,763,548 A	6/1998	Matyjaszewski et al. ....	526/135
		5,767,210 A	6/1998	Lecomte et al. ....	526/166
		5,789,487 A	8/1998	Matyjaszewski et al. ....	525/301
		5,807,937 A	9/1998	Matyjaszewski et al. ....	526/135
		5,811,500 A	9/1998	Dubois et al. ....	526/145
		5,854,346 A	12/1998	Meyer et al. ....	525/64
		5,945,491 A	8/1999	Matyjaszewski et al. ....	526/111
		6,114,482 A	9/2000	Senninger et al. ....	526/172
		6,734,256 B1 *	5/2004	Everaerts et al. ....	525/299
		6,767,968 B1 *	7/2004	Liu et al. ....	525/242

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

DE	27 43 979 A1	4/1979
DE	38 83 162 T2	3/1994
EP	0349270 *	6/1989
EP	0 660 187 A1	6/1995
EP	0 824 110 A1	2/1998
EP	0 826 698 A1	3/1998
EP	0 841 346 A1	5/1998
EP	0 850 957 A1	7/1998
EP	0 921 170 A1	6/1999
EP	0 451 920 B1	7/1999
EP	1 008 640 A1	6/2000
GB	2 267 284 A	12/1993
WO	WO 91/15365	10/1991
WO	WO 93/17058	9/1993
WO	WO 98/01478	1/1998

\* cited by examiner

Primary Examiner—Robert D. Harlan

(74) Attorney, Agent, or Firm—Norris McLaughlin & Marcus PA

(57) **ABSTRACT**

A pressure sensitive adhesive comprised of P(A)-P(B)-P(A) block copolymers, wherein P(A) has a glass transition temperature of 0° C. or below, P(B) has a glass transition temperature of 20° C. or above, and P(A) and P(B) are immiscible.

**18 Claims, No Drawings**

(21) Appl. No.: **10/333,983**

(22) PCT Filed: **Jul. 27, 2001**

(86) PCT No.: **PCT/EP01/08739**

§ 371 (c)(1),  
(2), (4) Date: **Dec. 10, 2004**

(87) PCT Pub. No.: **WO02/10309**

PCT Pub. Date: **Feb. 7, 2002**

(65) **Prior Publication Data**

US 2005/0090592 A1 Apr. 28, 2005

(30) **Foreign Application Priority Data**

Jul. 28, 2000 (DE) .... 100 36 802

(51) **Int. Cl.**  
**C08L 1/00** (2006.01)

(52) **U.S. Cl.** .... **524/322; 524/556**

(58) **Field of Classification Search** .... **524/556, 524/322; 525/94; 526/93, 145, 320; 428/208.4**  
See application file for complete search history.

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,239,478 A	3/1966	Harlan, Jr.
3,468,972 A	9/1969	Hsieh ....
3,595,941 A	7/1971	Farrar et al.
3,935,338 A	1/1976	Robertson ....

## 1

**ADHESIVE MATERIAL BASED ON BLOCK COPOLYMERS HAVING A P(A)-P(B)-P(A) STRUCTURE**

This is a 371 of PCT/EP01/08739 filed 27 Jul. 2001 (international filing date).

The invention relates to pressure sensitive adhesives based on block copolymers of the general type P(A)-P(B)-P(A).

In the field of pressure sensitive adhesives (PSAs) continuing technological developments in the coating technique mean that there is an ongoing need for new developments. Within the industry, hotmelt processes with solventless coating technology are of increasing importance in the preparation of PSAs, since the environmental regulations are becoming ever more stringent and the prices of solvents continue to rise. Consequently, solvents are to be eliminated as far as possible from the manufacturing operation for PSA tapes. The associated introduction of the hotmelt technology is imposing ever-greater requirements on the adhesives. Acrylic PSAs in particular are the subject of very intensive investigations aimed at improvements. For high-level industrial applications, polyacrylates are preferred on account of their transparency and weathering stability. In addition to these advantages, however, these acrylic PSAs must also meet stringent requirements in respect of shear strength and bond strength. This profile of requirements is met by polyacrylates of high molecular weight and high polarity, and, subsequent to the preparation, of highly efficient crosslinking. These high shear strength, polar PSAs, however, possess the disadvantage that they are not well suited to the hotmelt extrusion operation, because high application temperatures are necessary and because, furthermore, shearing within the extruder lowers the molecular weight of the polymer. This damage significantly reduces the level of the adhesive properties. The bond strength and the tack are generally low, since owing to the polar fractions in the adhesives the glass transition temperature is relatively high. The shear strengths of the hotmelt-coated acrylic PSAs, in particular, fall distinctly in comparison to the original, solvent-coated PSA. At the present time, therefore, different concepts aimed at reducing the flow viscosity and thereby facilitating extrusion coating of these PSAs are being investigated. One possibility for this is the very efficient crosslinking of a low viscosity, apolar acrylic PSA not until it is on the backing, where appropriate by copolymerization of UV photoinitiators into the polyacrylate chain. For example, benzoin acrylate has been used as a comonomer and the crosslinking has been conducted on the backing using UV light [DE 27 43 979 A1]. In U.S. Pat. No. 5,073,611, on the other hand, benzophenone and acetophenone are used as copolymerizable monomers. Moreover, very efficient chemical crosslinking takes place by radiation in the case of polyacrylates containing double bonds [U.S. Pat. No. 5,741,543].

Styrene-isoprene-styrene (SIS) block copolymers, in contrast, are widespread elastomers for hotmelt-processable PSAs [preparation processes: U.S. Pat. Nos. 3,468,972; 3,595,941; application in PSAs: U.S. Pat. Nos. 3,239,478; 3,935,338]. Good processing properties are achieved by virtue of a relatively low molecular weight and by virtue of a specific morphology [EP 0 451 920 B1], which raises the shear strength. These PSAs can be crosslinked very effectively with UV light in the presence of photoinitiators (incorporated by copolymerization, where appropriate) or with electron beams, since the middle blocks contain a large number of double bonds. Nevertheless, these elastomers

## 2

possess disadvantages, such as, for example, severe aging under UV light and in an atmosphere containing oxygen/ozone, and also a relatively low thermal shear strength, so that these PSAs are not suitable for relatively long-term outdoor bonds or for applications in relatively high temperature ranges.

An improvement in the problem of aging, hotmelt processability, high cohesion, and efficient chemical crosslinking by radiation is provided by the combination of SIS polymers with polyacrylates.

U.S. Pat. No. 5,314,962 describes A-B-A block copolymers as elastomers for adhesives, but these lead to an increase in cohesion of the PSA merely owing to A-domain formation and therefore lack great shear strength, especially at high temperatures.

EP 0 921 170 A1 describes A-B-A block copolymers which have been modified with additions of resin. Here, no crosslinking has been carried out, so that in this case as well the shear strength of the PSAs described is very low.

It is an object of the invention, therefore, to provide improved pressure sensitive adhesives based on polyacrylate which exhibit the disadvantages of the prior art only to a reduced extent, if at all, and with which it is possible to achieve an increase in the cohesion, and which, in particular, are suitable for processing by the hotmelt process and for use as hotmelt adhesives, without losing the properties which are advantageous for use as a PSA.

This object is achieved, surprisingly and unforeseeably, by the pressure sensitive adhesive as described in the main claim. The subclaims relate to improved developments of the pressure sensitive adhesive, and to their use.

Claim 1 relates accordingly to a pressure sensitive adhesive based on block copolymers of the general type P(A)-P(B)-P(A), each block copolymer being composed of one middle (co)polymer block P(B) and two end (co)polymer blocks P(A), characterized in that

P(A) represents a (co)polymer block of a component A which is composed of at least one monomer A1, the (co)polymer block P(A) possessing a glass transition temperature of 0° C. or below,

P(B) represents a (co)polymer block of at least one component B which is composed of at least one monomer B1, the (co)polymer block P(B) possessing a glass transition temperature of 20° C. or above,

the (co)polymer block P(B) is insoluble in the (co)polymer block P(A), the blocks P(B) and P(A) are immiscible.

In one first advantageous embodiment of the inventive pressure sensitive adhesive, component A is composed of at least two monomers A1 and A2. In another outstanding embodiment, component A2 includes at least one functional group which behaves inertly in a free-radical polymerization reaction and which serves to raise the cohesion of the block copolymer; in particular, by bonds between the individual block copolymers, the functional group of component A2 of one block copolymer macromolecule entering into interaction with at least one further block copolymer macromolecule; in particular, by a crosslinking reaction.

This crosslinking is initiated advantageously by means of high-energy irradiation, examples being electron beams and UV light. It is also appropriate to supply thermal energy which induce crosslinking reaction, corresponding to the choice of the respective functional groups. The selection of the appropriate energy supply for a respective crosslinking reaction in the case of a given functional group is prior art and is known to the skilled worker.

Bonds between the individual block copolymers in the above sense are all bonds ranging from purely physical forces of attraction through to bonds originating from a chemical reaction (for example, covalent bonds, ionic bonds, van der Waals bonds).

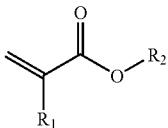
Included here, in addition to the above-described crosslinking reactions, for example, are dipole-dipole interactions and/or hydrogen bonds.

It may be mentioned here that the function of forming bonds may also be served by interlinks, interloops, interhooks or the like between the macromolecules or side chains located thereon.

In one very favorable development of the inventive PSAs the block P(A) possesses a glass transition temperature of between -80° C. and 0° C. and/or the block P(B) a glass transition temperature of between 25° C. and 180° C.

As monomers A1 it is possible to use acrylic monomers or vinyl monomers which, alone or in combination with monomer A2, lower the glass transition temperature to below 0° C.

In the inventive context it has proven very advantageous to use, as monomer A1, at least one compound of the following general formula



where R<sub>1</sub>=H or CH<sub>3</sub> and R<sub>2</sub> is chosen from the group of the branched or unbranched, saturated alkyl groups having from 4 to 14 carbon atoms, very preferably having from 4 to 9 carbon atoms.

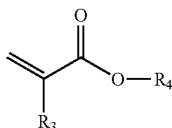
Specific examples of such (modified) acrylic and methacrylic esters are n-butyl acrylate, n-pentyl acrylate, n-hexyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-octyl acrylate, n-nonyl acrylate, and branched isomers thereof, an example being 2-ethylhexyl acrylate.

Additionally it is favorable in the context of the invention to use, optionally, as monomers A1, vinyl monomers from the following groups:

vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, vinylidene halides, vinyl compounds with aromatic rings and aliphatic rings in hetero-position.

Nonexclusive examples of these compounds are vinyl acetate, vinylformamide.

As monomer A2 it is advantageous to use acrylic monomers or vinyl monomers which, alone or in combination with monomer A1, lower the glass transition temperature of the block copolymer to below 0° C. and carry at least one functional group for crosslinking. In one advantageous variant of the process of the invention use is made, as monomer A2, of one or more compounds of the following general formula



where R<sub>3</sub>=H or CH<sub>3</sub> and the radical —OR<sub>4</sub> represents or contains the functional group for raising the cohesion of the pressure sensitive adhesive.

For the functional group it is advantageous to choose a hydroxyl, a carboxyl, an epoxy, an acid amide, an isocyanato or an amino group, a group containing a UV photoinitiator for UV crosslinking, or an unsaturated group.

Particularly preferred examples of component A2 are 10 hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, allyl alcohol, maleic anhydride, itaconic anhydride, itaconic acid, benzoin acrylate, acrylated benzophenone, acrylamide, dimethylacrylamide, and glyc- 15 eridyl methacrylate, this list not being conclusive.

In addition to acrylic monomers it is also possible to use vinyl compounds having double bonds which do not react during the polymerization. Particularly preferred examples thereof are isoprene and butadiene. For acrylates modified 20 with double bonds, allyl acrylate and acrylated cinnamic esters are especially advantageous. Further very advantageous methods of introducing unsaturated compounds are described in U.S. Pat. No. 5,741,543.

25 As monomer B1 use ought to be made of at least one monomer such that the resulting (co)polymer blocks P(B) are capable of forming a 2-phase domain structure with the (co)polymer blocks P(A). Examples hereof are vinylaromatics, methyl methacrylates, cyclohexyl methacrylates, 30 isobornyl methacrylates; especially methyl methacrylate and styrene.

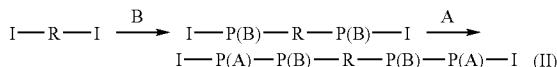
In one preferred embodiment of the inventive block copolymers the pressure sensitive adhesive possesses an average molecular weight of between 25,000 and 750,000 g/mol, in particular between 100,000 and 500,000 g/mol.

It is further of advantage if the fraction of the polymer blocks P(B) lies between 10 and 60 percent by weight of the entire block copolymer, more preferably between 15 and 40 40 percent by weight.

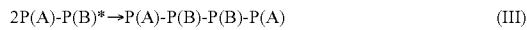
The weight fraction of component A2 in relation to component A1 lies preferably between 0.1 and 20, in particular between 0.5 and 5.

45 For preparing the block copolymers of the invention it is possible to make use of any controlled-growth polymerizations which proceed in accordance with free-radical mechanisms. Also suitable are the polymerization reactions which proceed in accordance with anionic mechanisms, particularly for those block copolymers of the invention where there is no crosslinking-capable group or where this group is inert toward reactions in which ions are involved or in which ions are formed during the course of the reaction.

50 Examples of advantageous preparation processes are ATRP (atom-transfer radical polymerization), polymerization controlled by nitroxide or TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy) and/or its derivatives, or polymerization by the RAFT process (rapid addition-fragmentation chain transfer). For the preparation it is possible, for example, to use a difunctional initiator which in one step initiates the polymerization of the component B and then in a second step polymerizes components A (or A1 and A2), as 55 end blocks (II), it being possible as an option to isolate the intermediate. I-R-I in the reaction equation which follows represents the difunctional initiator containing the functional groups I.

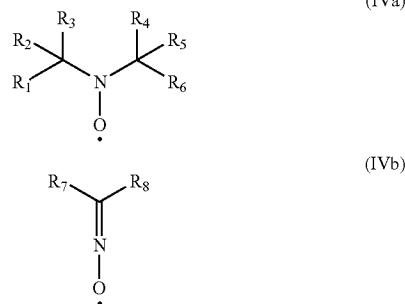


In addition, the triblock copolymer may be prepared by free-radical recombination of the macromonomers P(A)-P(B)\* (III).



For polymerizing the block copolymers it is possible with preference to use nitroxide regulators for free-radical control. The polymerization may be conducted in the presence of one or more organic solvents and/or in the presence of water or without solvent. It is preferred to use as little solvent as possible. The polymerization time, depending on conversion rate and temperature, is between 6 and 48 h.

In the case of solution polymerization, preferred solvents used are esters of saturated carboxylic acids (such as ethyl acetate), aliphatic hydrocarbons (such as n-hexane or n-heptane), ketones (such as acetone or methyl ethyl ketone), special boiling point spirit or mixtures of these solvents. For polymerization in aqueous media or in mixtures of organic and aqueous solvents, it is preferred to add emulsifiers and stabilizers known to those skilled in the art for the polymerization. Polymerization initiators used include customary radical-forming compounds such as, for example, peroxides, azo compounds, and peroxosulfates. Mixtures of initiators can also be used. For free-radical stabilization use is made of nitroxides of type (IVa) or (IVb)



where

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> and R<sub>8</sub> represent identical or different compounds or atoms:

one or more halides, such as chlorine, bromine or iodine, for example

the group of the linear, branched cyclic, saturated or unsaturated hydrocarbons represent

from the group of the esters —COOR<sub>9</sub> or alkoxides —OR<sub>10</sub> or phosphonates —PO(OR<sub>11</sub>)<sub>2</sub>, where R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> or R<sub>11</sub> representatively stand for groups of the linear, branched cyclic, saturated or unsaturated hydrocarbons.

The compounds (IVa) or (IVb) may also be attached to polymer chains of any kind and may therefore be utilized for synthesizing the block copolymers, as macroradicals or macroregulators.

More preferred are controlled regulators for the polymerization of compounds of the following type:

2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (generally known and commercially available as PROXYL), 3-carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl 4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hydroxylimine-PROXYL, 3-aminomethyl-PROXYL, 3-methoxy-PROXYL, 3-t-butyl-PROXYL, 3,4-di-t-butyl-PROXYL

2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (generally known and commercially available as TEMPO), 4-benzoyloxy-TEMPO, 4-methoxy-TEMPO, 4-chloro-TEMPO, 4-hydroxy-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy

N-tert-butyl-1-phenyl-2-methyl propyl nitroxide  
N-tert-butyl-1-(2-naphthyl)-2-methyl propyl nitroxide,  
N-tert-butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl nitroxide

N-tert-butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl nitroxide

N-(1-phenyl-2-methylpropyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl nitroxide  
di-t-butyl nitroxide  
diphenyl nitroxide  
T-butyl t-amyl nitroxide

As a further controlled polymerization method use is made of atom transfer radical polymerization ATRP, in which case as initiator it is preferred to use monofunctional or difunctional secondary or tertiary halides and, for the obstruction of the halide(s), complexes of Cu, of Ni, of Fe, of Pd, of Pt, of Ru, of Os, of Rh, of Co, of Ir, of Cu, of Ag or of Au [EP 0 824 111; EP 0 826 698; EP 0 824 110; EP 0 841 346; EP 0 850 957]. The various possibilities of ATRP are furthermore described in patents U.S. Pat. Nos. 5,945,491, 5,854,364 and 5,789,487.

As a further preferred variant, the RAFT process (reversible addition fragmentation chain transfer) is carried out. The process is described in detail in patents WO 98/01478 and WO 99/31144. Suitable with particular advantage for preparing block copolymers are trithiocarbonates [Macromolecules 2000, 33, 243-245], which in a first step randomly copolymerize monomers of the middle block, subsequently can be isolated or can be used directly for the subsequent copolymerization of monomers of the end blocks.

In order to prepare a pressure sensitive adhesive the block copolymers described so far are processed further in solution or from the melt. Suitable solvents are one or more organic solvents. In order to produce a pressure sensitive adhesive tape the block copolymer must be modified with resins. Examples of resins which can be used include terpene resins, terpene phenol resins, C<sub>5</sub> and C<sub>9</sub> hydrocarbon resins, pinene resins, indene resins, and rosins, alone and also in combination with one another. In principle, however, it is possible to use all resins which are soluble in the corresponding polyacrylate; reference may be made in particular to all aliphatic, aromatic, alkylaromatic hydrocarbon resins, hydrocarbon resins based on pure monomers, hydrogenated hydrocarbon resins, functional hydrocarbon resins, and also natural resins.

The weight fraction of the resins within the block copolymer may be between 0 and 50% by weight, more preferably between 20 and 40% by weight.

It is additionally possible to add plasticizers, various fillers (for example, carbon black, TiO<sub>2</sub>, solid or hollow beads of glass or other materials, nucleators), blowing agents, compounding agents and/or aging inhibitors.

In an advantageous development, crosslinker substances compatible/soluble in P(A) are added. Examples of suitable crosslinkers include polyfunctional acrylates, polyfunctional hydroxides, polyfunctional epoxides, polyfunctional amines or polyfunctional isocyanates. This list does not make any claim to completeness.

In one advantageous development, UV photoinitiators are added to the block copolymers, especially to those with groups capable of crosslinking and, in this context, especially those having groups capable of crosslinking by initiation through UV light. Suitable and advantageous photoinitiators are, for example, benzoin ethers, such as benzoin methyl ether and benzoin isopropyl ether, for example, substituted acetophenones, such as 2,2-diethoxyacetophenone (available as Irgacure 651 from Ciba Geigy), 2,2-dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanone, dimethoxyhydroxyacetophenone, substituted alpha-ketols, such as 2-methoxy-2-hydroxypropiophenone, for example, aromatic sulfonyl chlorides, such as 2-naphthylsulfonyl chloride, for example, and photoactive oximes, such as 1-phenyl-1,2-propanedione 2-(o-ethoxycarbonyl) oxime.

A feature of one further development, which makes the process of the invention particularly advantageous for the production of adhesive tapes, for example, is that the pressure sensitive adhesive is processed further from the melt, and that it is applied in particular to a backing.

As backing material, for adhesive tapes for example, it is possible in this context to use the materials which are customary and familiar to the skilled worker, such as films (polyesters, PET, PE, PP, BOPP, PVC), nonwovens, foams, wovens, and woven films, and also release paper (glassine, HDPE, LDPE). This list should not be conclusive.

The crosslinking of the hotmelt pressure sensitive adhesives of the invention is accomplished by brief UV irradiation in the range of 200-400 nm using standard commercial high-pressure or medium-pressure mercury lamps with an output, for example, of from 80 to 200 W/cm or ionizing radiation, such as electron beam curing, for example. For UV crosslinking it may be appropriate to adapt the lamp output to the web speed or to carry out partial shading of the web, while running it slowly, in order to reduce the thermal stress to which it is subjected. The irradiation time is governed by the construction and output of the respective lamps.

Crosslinking may also be initiated or promoted by thermal energy, particularly at a temperature of 70-140° C.

For testing, depending on the sample, PET films or siliconized release papers are coated with an application rate of 50 g/m<sup>2</sup>.

The invention further relates to the pressure sensitive adhesive obtained by the process of the invention or by one of its developments.

The content of the invention is furthermore the use of the pressure sensitive adhesive thus obtained for an adhesive tape, in which case the acrylic pressure sensitive adhesive is present as a single-side or both-sides film on a backing.

The intention is to illustrate the invention below by a number of examples, without thereby wishing to subject it to any unnecessary restriction.

As a function of the desired technical adhesive properties of the acrylic hotmelts, a selection of acrylic and vinylic monomers is made. Quantities, proportions, and percentage fractions are based on the total amount of the monomers.

## EXAMPLES

## Test Methods

The following test methods were employed for evaluating the technical adhesive properties of the PSAs prepared.

## Shear Strength (Test A1, A2)

A strip of the adhesive tape, 13 mm wide, was applied to a smooth, cleaned steel surface. The application area was 20 mm×13 mm (length×width). The following procedure was then undertaken:

Test A1: At room temperature, a 1 kg weight was fastened to the adhesive tape and the time recorded until the weight fell off.

Test A2: At 70° C., a 1 kg weight was fastened to the adhesive tape and the time recorded until the weight fell off.

The shear stability times measured are each reported in minutes and correspond to the average of three measurements.

## 180° Bond Strength Test (Test B)

A strip, 20 mm wide, of an acrylate pressure adhesive applied as a film to polyester was applied to steel plates. The PSA strip was pressed onto the substrate twice using a 2 kg weight. The adhesive tape was then immediately peeled from the substrate at 300 mm/min and at an angle of 180°. The steel plates were washed twice with acetone and once with isopropanol. All measurements were conducted at room temperature under climate-controlled conditions.

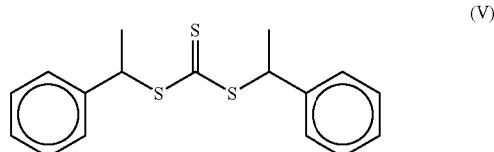
The results of the measurements are reported in N/cm and are averaged from three measurements.

## Determination of the Gel Fraction (Test C)

After careful drying, the solvent-free samples of adhesive are welded into a pouch of polyethylene nonwoven (Tyvek web). The difference in the weight of the samples before extraction and after extraction with toluene is used to determine the gel index as a percentage of the toluene-insoluble weight fraction of the polymer.

## Preparation of the Samples

The acrylates, methacrylates, and styrene used are available commercially and were purified by distillation before being used. Trithiocarbonate (V) as a regulator was prepared in accordance with Macromolecules 2000, 33, 243-245 and Synth. Commun. 1988, 18, 1531-1536.



## 55 Procedure for the Polymerizations

The polymerization was generally conducted in two stages. In the first step the polyacrylate blocks were prepared, in the second step the polystyrene and/or polymethyl methacrylate blocks.

## Example 1

A 2,000 ml Schlenk vessel was charged with 800 g of n-butyl acrylate, 400 ml of toluene, 0.156 g of the trithiocarbonate (V) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN), the vessel was degassed three times and then the polymerization

was conducted under argon. For initiation the reaction mixture was heated to 60° C. and polymerized for 8 h with stirring. Then, under reduced pressure, the solvent and the remaining monomers were separated off by distillation and 250 ml of toluene and also 160 g of styrene were added. After a further reaction time of 24 h at 90° C., for isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the polymer was dissolved in 800 ml of dichloromethane and then precipitated from 8.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit and then analyzed via GPC ( $M_n=412,000$  g/mol,  $M_{w/n}=1.67$ ).

100 g of the block copolymer were dissolved in 200 g of toluene and then 30 weight fractions of Foral 85™ (Hercules) and 5 weight fractions of Catenex 945™ (Shell) were added. The compounded composition was spread from solution at 50 g/m<sup>2</sup> onto a siliconized release paper and then dried at 120° C. for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A1, A2, B and C were carried out.

#### Example 2

A 2,000 ml Schlenk vessel was charged with 800 g of 2-ethylhexyl acrylate, 400 ml of toluene, 0.156 g of the trithiocarbonate (V) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN), the vessel was degassed three times and then the polymerization was conducted under argon. For initiation the reaction mixture was heated to 60° C. and polymerized for 8 h with stirring. Then, under reduced pressure, the solvent and the remaining monomers were separated off by distillation and 250 ml of toluene and also 160 g of styrene were added. After a further reaction time of 24 h at 90° C., for isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the polymer was dissolved in 800 ml of dichloromethane and then precipitated from 8.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit and then analyzed via GPC ( $M_n=401,000$  g/mol,  $M_{w/n}=1.70$ ).

100 g of the block copolymer were dissolved in 200 g of toluene and then 20 weight fractions of Foral 85™ (Hercules) and 3 weight fractions of Catenex 945™ (Shell) were added. The compounded composition was freed from the solvent and then coated from the melt through a slot die at 50 g/m<sup>2</sup> onto a siliconized release paper and then irradiated with an electron beam dose (EB dose) of 60 kGy with an acceleration voltage of 230 kV. To analyze the technical adhesive properties, test methods A1, A2, B and C were carried out.

#### Example 3

A 2,000 ml Schlenk vessel was charged with 650 g of 2-ethylhexyl acrylate, 150 g of N-tert-butylacrylamide, 400 ml of toluene, 0.156 g of the trithiocarbonate (V) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN), the vessel was degassed three times and then the polymerization was conducted under argon. For initiation the reaction mixture was heated to 60° C. and polymerized for 8 h with stirring. Then, under reduced pressure, the solvent and the remaining monomers were separated off by distillation and 250 ml of toluene and also 160 g of styrene were added. After a further reaction time of 24 h at 90° C., for isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the polymer was dissolved in 800 ml of dichloromethane and then precipitated from 8.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. The precipi-

tate was filtered off on a cooled frit and then analyzed via GPC ( $M_n=384,000$  g/mol,  $M_{w/n}=1.73$ ).

100 g of the block copolymer were dissolved in 200 g of toluene and then 20 weight fractions of Foral 85™ (Hercules) and 3 weight fractions of Catenex 945™ (Shell) were added. The compounded composition was freed from the solvent and then coated from the melt through a slot die at 50 g/m<sup>2</sup> onto a siliconized release paper and then irradiated with a EB dose of 60 kGy with an acceleration voltage of 230 kV. To analyze the technical adhesive properties, test methods A1, A2, B and C were carried out.

#### Example 4

15 A 2,000 ml Schlenk vessel was charged with 400 g of 2-ethylhexyl acrylate, 400 g of n-butyl acrylate, 400 ml of toluene, 0.156 g of the trithiocarbonate (V) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN), the vessel was degassed three times and then the polymerization was conducted under 20 argon. For initiation the reaction mixture was heated to 60° C. and polymerized for 8 h with stirring. The reaction mixture was then cooled to room temperature and the polymer was precipitated from 6.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. After isolation through a 25 cooled frit and drying under reduced pressure, 400 g of the polymer were again introduced into a 2,000 ml Schlenk vessel, 500 ml of toluene, 0.25 g of 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile) (Vazo 88™, DuPont), 150 g of methyl methacrylate were added, the vessel was degassed three 30 times and then the polymerization was carried out under argon at 80° C. with a reaction time of 8 h, with stirring. For isolation, the reaction mixture was cooled to RT, the polymer was dissolved in 700 ml of dichloromethane and then precipitated from 8.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with 35 vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit and then analyzed via GPC ( $M_n=445,000$  g/mol,  $M_{w/n}=1.61$ ).

100 g of the block copolymer were dissolved in 200 g of toluene and then 20 weight fractions of Foral 85™ (Hercules) and 3 weight fractions of Catenex 945™ (Shell) were 40 added. The compounded composition was freed from the solvent and then coated from the melt through a slot die at 50 g/m<sup>2</sup> onto a siliconized release paper and then irradiated with a EB dose of 60 kGy with an acceleration voltage of 45 230 kV. To analyze the technical adhesive properties, test methods A1, A2, B and C were carried out.

#### Example 5

50 A 2,000 ml Schlenk vessel was charged with 760 g of n-butyl acrylate, 40 g of acrylic acid, 400 ml of toluene, 0.156 g of the trithiocarbonate (V) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN), the vessel was degassed three times and then the polymerization was conducted under argon. For 55 initiation the reaction mixture was heated to 60° C. and polymerized for 8 h with stirring. Then, under reduced pressure, the solvent and the remaining monomers were separated off by distillation and 250 ml of toluene and also 160 g of styrene were added. After a further reaction time of 60 24 h at 90° C., for isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the polymer was dissolved in 800 ml of dichloromethane and then precipitated from 8.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit and then analyzed via GPC 65 ( $M_n=430,000$  g/mol,  $M_{w/n}=1.76$ ).

100 g of the block copolymer were dissolved in 200 g of toluene and then 20 weight fractions of Foral 85™ (Her-

**11**

cules) and 3 weight fractions of Catenex 945<sup>TM</sup> (Shell) and 0.6 weight fractions of aluminum acetylacetone were added. The compounded composition was spread from solution at 50 g/m<sup>2</sup> onto a siliconized release paper and then dried at 120° C. for 20 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A1, A2 and B were carried out.

**Example 6**

A 2,000 ml Schlenk vessel was charged with 780 g of 2-ethylhexyl acrylate, 20 g of hydroxyethyl acrylate, 400 ml of toluene, 0.156 g of the trithiocarbonate (V) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN), the vessel was degassed three times and then the polymerization was conducted under argon. For initiation the reaction mixture was heated to 60° C. and polymerized for 8 h with stirring. Then, under reduced pressure, the solvent and the remaining monomers were separated off by distillation and 250 ml of toluene and also 160 g of styrene were added. After a further reaction time of 24 h at 90° C., for isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the polymer was dissolved in 800 ml of dichloromethane and then precipitated from 8.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit and then analyzed via GPC ( $M_n=405,000$  g/mol,  $M_{w/n}=1.71$ ).

100 g of the block copolymer were dissolved in 200 g of toluene and then 20 weight fractions of Foral 85<sup>TM</sup> (Hercules) and 3 weight fractions of Catenex 945<sup>TM</sup> (Shell) and 0.6 weight fractions of Desmodur N75<sup>TM</sup> (Bayer) were added. The compounded composition was spread from solution at 50 g/m<sup>2</sup> onto a siliconized release paper and then dried at 120° C. for 20 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A1, A2 and B were carried out.

**Example 7**

A 2,000 ml Schlenk vessel was charged with 796 g of 2-ethylhexyl acrylate, 4 g of acrylated benzophenone Ebecryl 36<sup>TM</sup> (UCB), 400 ml of toluene, 0.156 g of the trithiocarbonate (V) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN), the vessel was degassed three times and then the polymerization was conducted under argon. For initiation the reaction mixture was heated to 60° C. and polymerized for 8 h with stirring. Then, under reduced pressure, the solvent and the remaining monomers were separated off by distillation and 250 ml of toluene and also 160 g of styrene were added. After a further reaction time of 24 h at 90° C., for isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the polymer was dissolved in 800 ml of dichloromethane and then precipitated from 8.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit and then analyzed via GPC ( $M_n=422,000$  g/mol,  $M_{w/n}=1.65$ ).

100 g of the block copolymer were dissolved in 200 g of toluene and then 20 weight fractions of RX-207<sup>TM</sup> (Cray Valley) and 3 weight fractions of Catenex 945<sup>TM</sup> (Shell) were added. The compounded composition was spread from solution at 50 g/m<sup>2</sup> onto a siliconized release paper and then dried at 120° C. for 15 minutes. For curing, these samples were irradiated at 20 m/min using a medium-pressure mercury lamp (120 W/cm) with 4 passes through the lamp. As

**12**

a reference, the unirradiated PSA tape was likewise tested (example 7'). To analyze the technical adhesive properties, test methods A1, A2, B and C were carried out.

**Example 8**

5 A 2,000 ml Schlenk vessel was charged with 770 g of 2-ethylhexyl acrylate, 20 g of N-tert-butylacrylamide, 4 g of benzoin acrylate, 400 ml of toluene, 0.156 g of the trithiocarbonate (V) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN), the vessel was degassed three times and then the polymerization was conducted under argon. For initiation the reaction mixture was heated to 60° C. and polymerized for 8 h with stirring. Then, under reduced pressure, the solvent and the remaining monomers were separated off by distillation and 250 ml of toluene and also 160 g of styrene were added. After a further reaction time of 24 h at 90° C., for isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the polymer was dissolved in 800 ml of dichloromethane and then precipitated from 8.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit and then analyzed via GPC ( $M_n=397,000$  g/mol,  $M_{w/n}=1.73$ ).

10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 97

13  
Example 10

A 2,000 ml Schlenk vessel was charged with 750 g of 2-ethylhexyl acrylate, 40 g of methyl acrylate, 10 g of acrylated cinnamic ester, 400 ml of toluene, 0.156 g of the trithiocarbonate (V) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN), the vessel was degassed three times and then the polymerization was conducted under argon. For initiation the reaction mixture was heated to 60° C. and polymerized for 8 h with stirring. Then, under reduced pressure, the solvent and the remaining monomers were separated off by distillation and 250 ml of toluene and also 240 g of styrene were added. After a further reaction time of 24 h at 90° C., for isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the polymer was dissolved in 800 ml of dichloromethane and then precipitated from 8.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit and then analyzed via GPC ( $M_n=455,000$  g/mol,  $M_{w/h}=1.89$ ).

100 g of the block copolymer were dissolved in 200 g of toluene and then 20 weight fractions of RX-207<sup>TM</sup> (Cray Valley) and 3 weight fractions of Catenex 945<sup>TM</sup> (Shell) were added. The compounded composition was concentrated and then coated from the melt through a slot die onto a siliconized release paper. For curing, the adhesive tape sample was irradiated with an EB dose of 20 kGy with an acceleration voltage of 230 kV. To analyze the technical adhesive properties, test methods A1, A2, B and C were carried out.

## Results

The table below lists the technical adhesive properties of examples 1 to 4.

TABLE 1

Example	SST RT Test A1	SST 70° C. Test A2	BS-steel [N/cm] Test B	Gel index [%] Test C
1	390	2	13.5	0
2	+10000	1020	5.1	34
3	+10000	4635	4.6	40
4	+10000	2270	5.0	32

Application rate: 50 g/m<sup>2</sup>.

SST: Shear stability times [min]

RT: Room temperature

BS: Bond strength on steel

Example 1 shows that with the use of the block copolymer of the invention it is possible to produce pressure sensitive adhesives of very high bond strength. Through electron beam crosslinking it is possible to achieve a marked increase in the shear strength—especially under hot conditions. Example 3 demonstrates that the thermal shear strength can be increased further by raising the glass transition temperature, by means of N-tert-butylacrylamide in the end blocks. With a PMMA middle block, as well, good cohesion is achieved (example 4).

Table 2 shows the results of the technical adhesive evaluations of examples 5 to 10.

TABLE 2

Example	SST RT Test A1	SST 70° C. Test A2	BS-steel [N/cm] Test B	Gel index [%] Test C
5	+10000	2350	5.8	—
6	+10000	1755	5.7	—

TABLE 2-continued

Example	SST RT Test A1	SST 70° C. Test A2	BS-steel [N/cm] Test B	Gel index [%] Test C
7	+10000	1090	6.4	49
7'	765	15	12.7	0
8	+10000	4550	6.0	54
8'	465	5	12.2	0
9	+10000	1105	5.7	52
10	+10000	3005	5.4	55

Application rate: 50 g/m<sup>2</sup>.

SST: Shear stability times [min]

RT: Room temperature

BS: Bond strength on steel

Application rate: 50 g/m<sup>2</sup>.

SST: Shear stability times [min]

RT: Room temperature

BS: Bond strength on steel

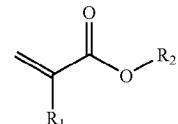
Examples 5 and 6 demonstrate that both acrylic acid and hydroxyethyl acrylate are suitable for inserting into the block copolymer functional groups which can be utilized for thermal crosslinking with metal chelates or polyfunctionalized isocyanates, respectively, and which therefore make possible PSAs of high shear strength. Examples 7 and 8 show that, in addition, photoinitiators can be copolymerized and after UV irradiation lead to gel formation. The comparison with the unirradiated specimens (examples 7' and 8') provides significantly higher figures for the irradiated specimens, both in terms of shear strength at room temperature and in terms of the thermal shear strength, which correlates in turn with a marked increase in cohesion.

Examples 9 and 10 demonstrate that through the incorporation of double bonds electron beam crosslinkability is facilitated and thus it is possible to crosslink acrylic block copolymers efficiently.

The invention claimed is:

1. A pressure sensitive adhesive comprised of P(A)-P(B)-P(A) block copolymers, each block copolymer having one middle (co)polymer block P(B) and two end (co)polymer blocks P(A), wherein

P(A) represents a (co)polymer block of a component A which is comprised of at least one monomer A1 of the formula



where  $\text{R}_1=\text{H}$  or  $\text{CH}_3$  and  $\text{R}_2$  is selected from the group consisting of branched or unbranched, saturated alkyl groups having 4 to 14 carbon atoms, the (co)polymer block P(A) having a glass transition temperature of 0° C. or below,

P(B) represents a (co)polymer block of a component B which is comprised on at least one monomer B1, the (co)polymer block P(B) having a glass transition temperature of 20° C. or above,

the (co)polymer block P(B) is insoluble in the (co) polymer block P(A) and the (co)polymer blocks P(A) and P(B) are immiscible

said block copolymer being formed by a Rapid Addition-Fragmentation Transfer (RAFT) mechanism

## 15

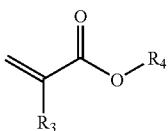
said pressure sensitive adhesive compound further comprising resins which are soluble in polyacrylates, and said pressure sensitive adhesive compound comprising no metal ions.

2. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein component A is composed of at least two monomers A1 and A2.

3. The pressure sensitive adhesive of claim 2, wherein the monomer A2 has at least one functional group which behaves inertly in a free-radical polymerization reaction and which serves to raise the cohesion of the block copolymer by bonds between the individual block copolymers, the functional group of at least one copolymerized monomer A2 of one block copolymer macromolecule entering into interaction with at least one further block copolymer macromolecule.

4. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein the (co)polymer P(A) has a glass transition temperature of between -80° C. and 0° C., or the (co)polymer block P(B) has a glass transition temperature of between 25° C. and 180° C., or both.

5. The pressure sensitive adhesive of claim 3, wherein component A comprises at least one monomer A2 of the following formula



where R<sub>3</sub>=H or CH<sub>3</sub> and —OR<sub>4</sub> represents or contains the functional group for increasing the cohesion.

6. The pressure sensitive adhesive of claim 3, wherein the cohesion-increasing functional group is selected from the group consisting of hydroxyl, carboxyl, epoxy, acid amide, isocyanato amino, a group containing a photoinitiator for UV crosslinking, and an unsaturated group.

## 16

7. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein component B comprises at least one monomer B1 which results in (co)polymer blocks P(B) which are capable of forming a two-phase domain structure with the (co)polymer blocks P(A).

8. The pressure sensitive adhesive of claim 1, having an average molecular weight of between 25,000 and 750,000 g/mol.

9. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein (co)polymer blocks P(B) represent between 10 and 60% by weight of the entire block copolymer.

10. The pressure sensitive adhesive of claim 2, wherein the weight ratio of A2 to A1 is between 0.1 and 20.

11. The pressure sensitive adhesive of claim 1, further comprising up to 50% by weight of additives selected from the group consisting of resins, crosslinkers, aging inhibitors, light stabilizers, ozone protectants, fatty acids, plasticizers, nucleators, blowing agents, accelerators, fillers, and combinations thereof.

12. An adhesive tape provided with the pressure sensitive adhesive of claim 1 on one or both sides.

13. The pressure sensitive adhesive of claim 3, wherein said interaction is a cross-linking reaction.

14. The pressure sensitive adhesive of claim 8, wherein said average molecular weight is between 100,000 and 500,000 g/mol.

15. The pressure sensitive adhesive of claim 9, wherein said (co)polymer blocks P(B) represents between 15 and 40% by weight of the entire block.

16. The pressure sensitive adhesive of claim 10, wherein said weight ratio is between 0.5 and 10.

17. The pressure sensitive adhesive of claim 11, wherein said amount is from 20 to 40% by weight.

18. The adhesive tape of claim 12, wherein said adhesive tape is formed by applying said pressure sensitive adhesive as a melt to one or both sides of a backing.

\* \* \* \* \*